

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-247495

(43)Date of publication of application : 11.09.2001

(51)Int.Cl.

C07C 17/389

C07C 17/395

C07C 19/12

(21)Application number : 2000-062452

(71)Applicant : MARUZEN PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.03.2000

(72)Inventor : OMORI HIDEKI
TAKEUCHI MITSURU

(54) METHOD FOR PURIFYING 1,1-DIFLUOROETHANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for removing a hydrogen halide almost completely from 1,1-difluoroethane containing the hydrogen halide as an impurity.

SOLUTION: This method for purifying 1,1-difluoroethane is a method for removing the hydrogen halide from 1,1-difluoroethane containing the hydrogen halide as the impurity to be purified, and is characterized by comprising a first process of removing the hydrogen halide by bringing the 1,1-difluoroethane containing the hydrogen halide into contact with an aqueous alkali solution and a second process of removing water content by bringing the 1,1-difluoroethane from which the hydrogen halide is removed, into contact with a drying agent.

SHD-PPO/FR

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247495

(P2001-247495A)

(43) 公開日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(51) Int.Cl.
C 07 C 17/389
17/395
19/12

識別記号

F I
C 07 C 17/389
17/395
19/12

テマコード(参考)
4 H 006

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-62452(P2000-62452)

(22) 出願日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(71) 出願人 000157603
丸善石油化学株式会社
東京都中央区八丁堀2丁目25番10号
(72) 発明者 大森 秀樹
千葉県市原市旭五所17-11
(72) 発明者 竹内 满
千葉県市原市五井796
(74) 代理人 100091247
弁理士 小林 雅人 (外1名)
F ターム(参考) 4H006 AA02 AD17 AD30 BA08 BA28
BA36 BA71 BE61 EA02

(54) 【発明の名称】 1, 1-ジフルオロエタンの精製方法

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲン化水素を不純物として含有する1, 1-ジフルオロエタンから、ハロゲン化水素をほぼ完全に除去する方法を提供する。

【解決手段】 本発明の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法は、ハロゲン化水素を不純物として含有する1, 1-ジフルオロエタンからハロゲン化水素を除去して精製する方法であって、ハロゲン化水素を含有する1, 1-ジフルオロエタンをアルカリ水溶液と接触させてハロゲン化水素を除去する第一工程と、ハロゲン化水素を除去した1, 1-ジフルオロエタンを乾燥剤と接触させて水分を除去する第二工程とを含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化水素を不純物として含有する1, 1-ジフルオロエタンからハロゲン化水素を除去して精製する方法であって、ハロゲン化水素を含有する

1, 1-ジフルオロエタンをアルカリ水溶液と接触させてハロゲン化水素を除去する第一工程と、ハロゲン化水素を除去した1, 1-ジフルオロエタンを乾燥剤と接触させて水分を除去する第二工程とを含むことを特徴とする1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【請求項2】 乾燥剤がモレキュラーシーブまたは濃硫酸である請求項1に記載の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【請求項3】 1, 1-ジフルオロエタンに含有されるハロゲン化水素が、フッ化水素または塩化水素であり、フッ化水素、塩化水素および水分の量を、それぞれフッ化水素1wt ppm以下、塩化水素1wt ppm以下、水分10wt ppm以下とする請求項1または2に記載の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、1, 1-ジフルオロエタンの精製方法に関し、詳しくは、ハロゲン化水素を不純物として含有する1, 1-ジフルオロエタンから、ハロゲン化水素をほぼ完全に除去するための方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年になって、オゾン層破壊や地球温暖化といった問題により、ある種のクロロフルオロカーボン類およびハイドロクロロフルオロカーボン類の使用が制限されているが、1, 1-ジフルオロエタンは、これらクロロフルオロカーボン類およびハイドロクロロフルオロカーボン類の代替品として、特に洗浄剤、発泡剤や噴霧剤等の用途において有用な物質であって、その需要も増加している。

【0003】 上記1, 1-ジフルオロエタンの製造方法としては、例えば、触媒の存在下に塩化ビニルとフッ化水素を反応させる方法（特開昭47-39010号公報参照）、触媒の存在下に1, 1-ジクロロエタンとフッ化水素を反応させる方法（特開昭50-106905号公報参照）や、触媒の存在下にアセチレンとフッ化水素を反応させる方法（特開昭52-51304号公報参照）等が知られている。

【0004】 そして、上記のような従来の製造法においては、1, 1-ジフルオロエタンを含む得られた反応生成物中に、未反応のフッ化水素や、さらに場合によっては副生した塩化水素が残存するので、これらハロゲン化水素を除去するため、得られた反応生成物の蒸留精製や水洗浄が行われている。

【0005】 しかしながら、上記のような蒸留精製や水洗浄を施しても、1, 1-ジフルオロエタンを含む反応

生成物からハロゲン化水素を完全に除去することは困難であり、最終的に得られた1, 1-ジフルオロエタンには、通常、数十～数百ppmのハロゲン化水素が含有されることになるのが現状である。

【0006】 ハロゲン化水素は、周知の通り、人体に対して皮膚刺激性を有する有害性の高い物質であり、また、近年になって1, 1-ジフルオロエタンが化粧品、医薬品等の用途における噴霧剤としても使用されるようになつたことからも、1, 1-ジフルオロエタンからハロゲン化水素をほぼ完全に除去する方法を早急に提案することが求められていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記のような要請のもと、洗浄剤、発泡剤や噴霧剤等として有用な1, 1-ジフルオロエタンから、ハロゲン化水素をほぼ完全に除去する方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の発明者らは、上記目的を達成すべく銳意研究した結果、ハロゲン化水素を含む1, 1-ジフルオロエタンを特定のプロセスを採用して精製することにより、ハロゲン化水素をほとんど完全に除去できることを見出し、さらに研究を続けて本発明を完成した。

【0009】 すなわち本発明の要旨は、ハロゲン化水素を不純物として含有する1, 1-ジフルオロエタンからハロゲン化水素を除去して精製する方法であつて、ハロゲン化水素を含有する1, 1-ジフルオロエタンをアルカリ水溶液と接触させてハロゲン化水素を除去する第一工程と、ハロゲン化水素を除去した1, 1-ジフルオロエタンを乾燥剤と接触させて水分を除去する第二工程とを含むことを特徴とする1, 1-ジフルオロエタンの精製方法に存する。

【0010】

【発明の実施の態様】 以下に本発明を詳細に説明する。

【0011】 本発明において精製の対象とする、ハロゲン化水素を含有する1, 1-ジフルオロエタンとは、例えば、前述のように塩化ビニルや1, 1-ジクロロエタン、またはアセチレンとフッ化水素との反応によって製造されたものであつて、不純物としてハロゲン化水素、例えば、フッ化水素や塩化水素を含有するものである。

【0012】 上記1, 1-ジフルオロエタンにおけるハロゲン化水素の含有量は、特に限定されるものではなく、本発明では、例えば、ハロゲン化水素を数wt ppm（重量ppm）から数wt %まで含有する1, 1-ジフルオロエタンを精製の対象とすることができる。

【0013】 上記ハロゲン化水素を含有する1, 1-ジフルオロエタンを精製するための本発明の第一工程は、このハロゲン化水素を含有する1, 1-ジフルオロエタンをアルカリ水溶液と接触させ、ハロゲン化水素を除去する工程である。

【0014】この第一工程で使用するハロゲン化水素を除去するための上記アルカリ水溶液におけるアルカリ物質としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属水酸化物等が挙げられ、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムが好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが特に好ましい。

【0015】上記アルカリ水溶液の濃度は、特に限定されないが、低すぎる場合にはハロゲン化水素を十分に除去できないおそれがあるため、その下限は0.1重量%以上であることが好ましく、0.5～30重量%の範囲内であることがさらに好ましい。

【0016】ハロゲン化水素を含有する1,1-ジフルオロエタンをこのアルカリ水溶液に接触させるための方法は特に限定されず、例えば、1,1-ジフルオロエタンを気体状態でアルカリ水溶液中にバーリングする方法、またはラシピリング等の充填材を充填したカラムを使用して、気体状態の1,1-ジフルオロエタンとアルカリ水溶液を向流で流通する方法等を採用することができる。また、気体状態でアルカリ水溶液と接触させる場合の装置としては、気泡塔が好ましく採用される。

【0017】なお、1,1-ジフルオロエタンを液体状態でアルカリ水溶液に接触させることもできるが、1,1-ジフルオロエタンの沸点は常圧では-25°Cと低く、液体状態とするためには沸点以下に冷却するか、または常温では6kg/cm²・G程度に加圧しなければならないことを考慮すれば、気体状態で接触させる方法が好ましい。

【0018】本発明では、以上の第一工程によって、精製の対象となる1,1-ジフルオロエタンに含まれるハロゲン化水素の量を、通常、1wtppm以下にまで低減することが可能である。

【0019】上記ハロゲン化水素を含有する1,1-ジフルオロエタンを精製するための本発明の第二工程は、第一工程でハロゲン化水素を除去した1,1-ジフルオロエタンを乾燥剤と接触させて水分を除去する工程である。

【0020】即ち、本発明の第一工程では、精製の対象となる1,1-ジフルオロエタンをアルカリ水溶液と接触させることにより、1,1-ジフルオロエタンからハロゲン化水素を除去するが、水溶液と接触するため、通常、得られる1,1-ジフルオロエタンは0.1～5wt%程度の水分を含有することになる。ところが、製品中に水分が多い場合、製品品質が安定しないばかりではなく、噴霧剤として使用した場合にべつつき感を与えるおそれがあるため、製品中の水分は極力低い方が望ましい。そこで、本発明ではその第二工程において、1,1-ジフルオロエタンを乾燥剤と接触させて水分を除去することにしたのである。

【0021】本発明で使用する乾燥剤としては、例えば、モレキュラーシーブ、濃硫酸、シリカゲル、無水塩化カルシウムや無水硫酸カルシウム等を挙げることができるが、本発明ではこれらの中でも特にモレキュラーシーブまたは濃硫酸を好適に使用することができる。モレキュラーシーブの種類は特に限定されず、一般に市販されているものを使用すればよいが、使用に際してはあらかじめ乾燥した窒素等のガスを流通させ、乾燥処理を施しておくことが好ましい。また、濃硫酸の場合は、その濃度が低いと水分を十分に除去できない可能性があるため、70%以上のものが好ましく、90%以上のものがさらに好ましい。

【0022】乾燥剤としてモレキュラーシーブを使用する場合の1,1-ジフルオロエタンとモレキュラーシーブの接触方法としては、例えば、管状容器にモレキュラーシーブを充填し、これに気体状態の1,1-ジフルオロエタンを流通する方法を挙げることができ、また、乾燥剤として濃硫酸を使用する場合の1,1-ジフルオロエタンと濃硫酸の接触方法としては、例えば、1,1-ジフルオロエタンを気体状態で濃硫酸中にバーリングする方法、またはラシピリング等の充填材を充填したカラムを使用して、気体状態の1,1-ジフルオロエタンと濃硫酸を向流で流通する方法を挙げができる。なお、これらの操作における温度や圧力の操作条件は、特に限定されず、通常は常温、常圧下で十分である。

【0023】以上の第二工程によって、精製の対象となる1,1-ジフルオロエタンに含まれる水分の量を、通常、10wtppm以下にまで低減することが可能である。

【0024】以上のように本発明の精製方法によれば、ハロゲン化水素を含有する1,1-ジフルオロエタンからハロゲン化水素を効率よく且つほぼ完全に除去することができ、水分もほとんど含まない1,1-ジフルオロエタンを得ることができる。

【0025】また、本発明では、必要に応じて、例えば第二工程で乾燥剤として硫酸を使用した場合は第二工程の後に硫酸を除去する工程を追加したり、或いは、1,1-ジフルオロエタンの合成時に副生するフッ素化ビニル化合物を除去する工程を追加することができる。これらの工程は、簡単な蒸留操作によって構成することができ、これらの工程を付加することによって、さらに高純度の1,1-ジフルオロエタンを得ることができる。

【0026】一方、図1は本発明の好ましい実施態様の工程を示す概念図である。即ち、公知の方法によって製造された、ハロゲン化水素を不純物として含有する1,1-ジフルオロエタンを、まずハロゲン化水素除去塔(1)に導入し、アルカリ水溶液と接触させることによりハロゲン化水素を除去する。次いで、ハロゲン化水素が除去された1,1-ジフルオロエタンを乾燥塔(2)に導入し、モレキュラーシーブまたは濃硫酸と接触させ

ることにより水分を除去する。さらに、フッ素化ビニル化合物除去塔（3）を経て精製することにより、ハロゲン化水素、水分およびその他の不純物をほとんど含まない高純度の1, 1-ジフルオロエタンを得ることができるのである。

【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】（実施例1）公知の方法（例えば、特開昭50-106905号公報に記載の方法）に従って、1, 1-ジクロロエタンとフッ化水素を反応させた後、反応液を水洗浄および蒸留精製して1, 1-ジフルオロエタンを製造した。この1, 1-ジフルオロエタンに含まれるハロゲン化水素を定量したところ、フッ化水素が1900wt ppm、塩化水素が1100wt ppmであった。以下、実施例において、このハロゲン化水素を含有する1, 1-ジフルオロエタンを粗ジフルオロエタンと称する。なお、ハロゲン化水素の定量は、イオンクロマトグラフィー（検出限界1wt ppm）により行った。

【0029】第一工程

内容量250m^lのカラムにラシピリングを充填し、カラム底部からガス状の粗ジフルオロエタンを流速1500m^l/minで上向きに流通し、カラム上部から20wt %水酸化カリウム水溶液を流速20m^l/minで下向きに流通することにより、カラム内部で気／液接触を行い、粗ジフルオロエタン中のハロゲン化水素の除去操作を行った。この操作は常温、常圧で行った。

【0030】この処理により得られた1, 1-ジフルオロエタンに含まれるハロゲン化水素を定量した結果、フッ化水素が1wt ppm未満、塩化水素が1wt ppm未満であった。ただし、このものには水分が2.4wt %含まれていた。なお、水分の定量はカールフィッシャー水分計（検出限界10wt ppm）により行った。

【0031】第二工程

内容量30m^lのカラムに、モレキュラーシーブ（東ソー社製ゼオラムA-3〔商品名〕）を20m^l充填し、

カラム上部から上記の水分を含むガス状の1, 1-ジフルオロエタンを流速300m^l/minで下向きに流通した。この操作は常温、常圧で行った。この処理により得られた1, 1-ジフルオロエタンの水分量は、10wt ppm未満であった。

【0032】（実施例2）実施例1における第一工程を、200m^lの20wt %水酸化カリウム水溶液を入れた内容量1300m^lの気泡塔を使用し、ガス状の粗ジフルオロエタンを気泡塔底部より流速500m^l/minでパブリングさせる方法に代えた以外は実施例1と同様に精製を行った結果、フッ化水素含有量が1wt ppm未満、塩化水素含有量が1wt ppm未満、水分が10wt ppm未満の1, 1-ジフルオロエタンが得られた。

【0033】（実施例3）実施例1における第二工程を、250m^lの95%濃硫酸を入れた内容量1300m^lの気泡塔を使用し、ガス状の1, 1-ジフルオロエタンを気泡塔底部より流速500m^l/minでパブリングさせる方法に代えた以外は実施例1と同様に精製を行った結果、フッ化水素含有量が1wt ppm未満、塩化水素含有量が1wt ppm未満、水分が10wt ppm未満の1, 1-ジフルオロエタンが得られた。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、ハロゲン化水素を不純物として含む1, 1-ジフルオロエタンから、ハロゲン化水素を効率よくほぼ完全に除去することができる。従って、本発明によって得られた1, 1-ジフルオロエタンは、化粧品、医薬品等の用途における噴霧剤としても好適に使用することができる。

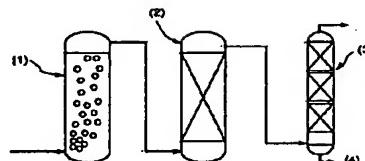
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の好ましい実施態様の工程を示す概念図である。

【符号の説明】

- 1 ハロゲン化水素除去塔
- 2 乾燥塔
- 3 フッ素化ビニル化合物除去塔
- 4 精製された1, 1-ジフルオロエタン

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-099535

(43)Date of publication of application : 30.04.1988

(51)Int.Cl.

H01L 21/302

(21)Application number : 61-245706

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 16.10.1986

(72)Inventor : TATEIWA KENJI

(54) MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To remove a deposited material readily without deforming the surface of a semiconductor, by removing the deposited material yielded in etching by plasma treatment by using a gas including hydrogen and a later ashing step.

CONSTITUTION: Etching is performed with a silicon oxide film 1 as a mask, and a groove is formed in a silicon substrate 2. At the time of etching, a deposited material 4 is formed at the opening part of the groove 3. Therefore the opening part becomes narrow. This sample undergoes an ashing step for three minutes of plasma treatment using CHF₃ and then 10 minutes of oxygen plasma treatment. As a gas used for the plasma treatment, a gas including methyl fluoride (CH₃F), trifluoroethylene (C₂HF₃), vinyl fluoride (C₂H₃F), ethyl fluoride (C₂H₅F), methyl difluoride (CH₂F₂) or difluoroethane (C₂H₄F₂) in addition to fluoroform (CHF₃) can be used.

